

第三章 實驗部分

3-1 實驗藥品

藥品名稱	來源
Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate	Alfa
Silver nitrate	SHOWA
Trioctylphosphine , 90%	Aldrich
Sodium borohydride , powder	Aldrich
Pyridine	TEDIA
Ethanol absolute	Aldrich
n-Hexane , 95%	ECHO
Toluene	J. T. Baker
polystyrene- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridine)	Polymer Source



3-2 使用儀器

3-2-1 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope , TEM)

製造商：FEI，型號：TECNAI1G2，操作電壓 200k eV。穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束（一般約在 100k eV~1M eV）穿透厚度低於 100 nm 以下的薄試片樣品。電子束和試片內的各種原子晶格產生不同程度的散射及繞射現象，散射後的電子以不同的路徑通過後續的透鏡和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，再藉由螢光板或是 CCD 來呈現微結構影像。

3-2-2 X 射線能量色散光譜儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometer , EDX)

使用上述 TEM 附設之 EDX。其基本原理是以高能 X 射線（一次 X 射線）轟擊樣品，將待測元素原子內殼層的電子逐出，使原子處於受激狀態，經數秒後，原子內的原子重新配位，內層電子的空位由較外層的電子補充，同時放射出特性 X 射線（二次 X 射線）。特性 X 射線波長和原子序有一定關係，測定這些特徵譜線的波長或能量可作定性分析；測量譜線的強度，可求得該元素的含量。

3-2-3 小角度 X 光散射儀(Grazing incidence Small Angle X-ray Scattering , GI-SAXS)

本實驗利用國家同步輻射研究中心(NSRRC)之BL23A-SAXS光束線來分析材料微結構型態。小角度X光散射為一種非破壞性研究材料微結構或微粒大小與型態的技術，主要可偵測0.1奈米到100奈米尺寸的結構及型態等。

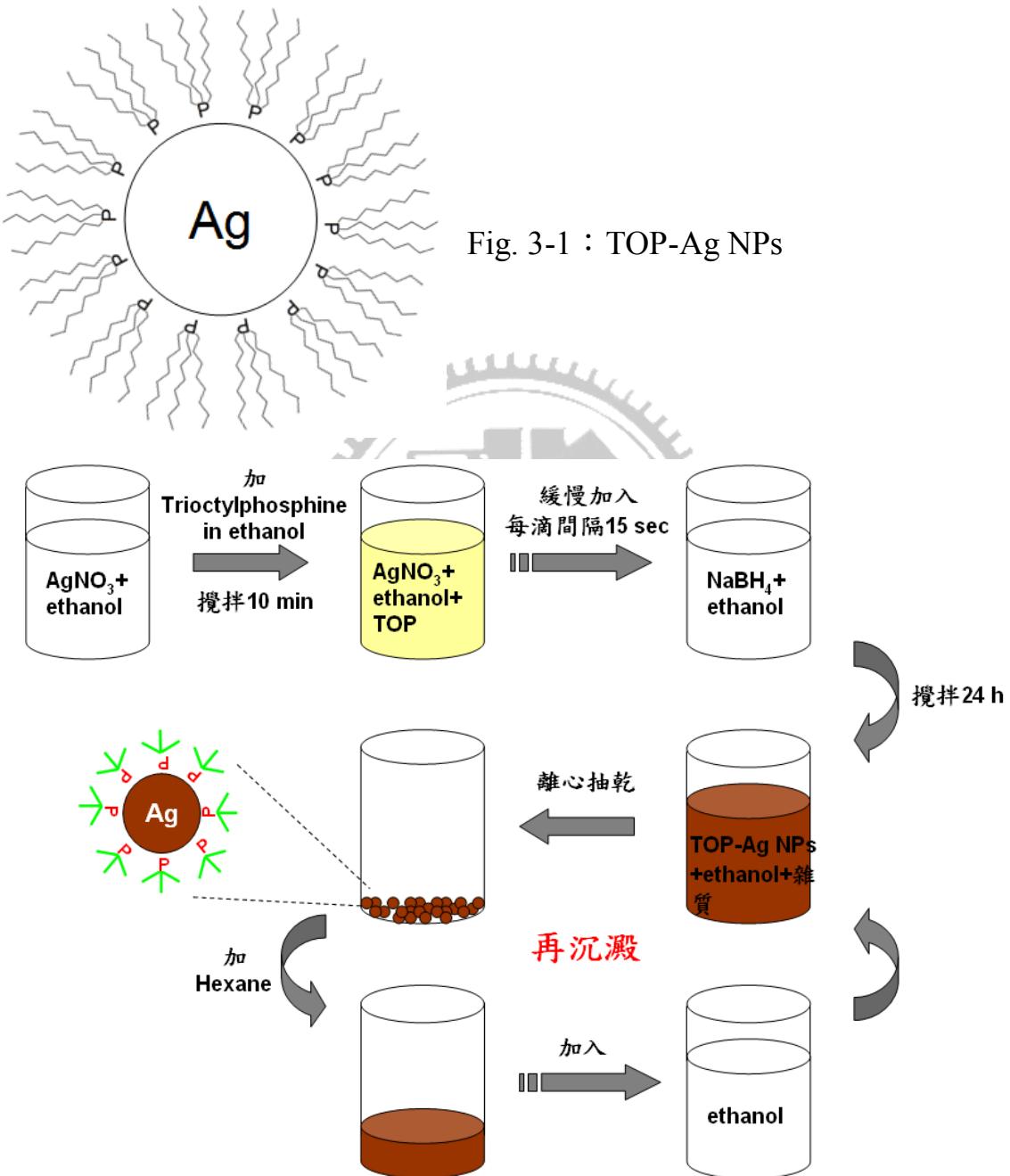
SAXS原理為利用X光射線經過材料後的散射特性，主要可用於探討材料內部因型態微結構不同造成密度不同的微細區域，並且對此微小尺度下的變化能夠有相當精確的量測結果，藉由分析材料對X光的繞射特性，即可獲得材料內部結構的資訊，以作為分析材料內部於奈米範圍內的型態學、順向性、粒徑分佈和動力學等的研究與探討。



3-3 實驗步驟

3-3-1 奈米粒子之合成

a. TOP-Ag NPs (Trioctylphosphine protected Ag Nanoparticles)



$AgNO_3 : TOP : NaBH_4$ 之莫耳數比為 $1 : 2 : 10$

取 AgNO_3 (Ag 之前驅物) 30 mg 置入反應瓶中，加入 2 ml 的 ethanol 並攪拌一小時使之完全溶解，另製備 TOP 溶液(158 ml TOP in 1ml ethanol)並加入到 AgNO_3 溶液中，持續攪拌 10 分鐘，溶液顏色從無色慢慢轉變成淡黃色。

製備還原劑：取 66.7mg 的 NaBH_4 加入到 2 ml 的 ethanol 中，利用超音波震盪共振使 NaBH_4 均勻分散在 ethanol 中，溶液呈現白色懸浮狀。

用滴管將含有 AgNO_3 及 TOP 的 ethanol 溶液緩慢滴入到 NaBH_4 溶液中，每滴間隔 15 秒，溶液由淡黃色慢慢變為橘色，再慢慢轉變成深咖啡色。完成此步驟後，持續攪拌溶液 24 小時。待還原過程結束後，將溶液取出並置入到離心瓶做離心 10 分鐘。由於 ethanol 對於還原完之 TOP-Ag 奈米粒子為一 poor solvent，所以經由離心，TOP-Ag 奈米粒子會囤積在底部，free ligand(TOP)、 NaBH_4 等雜質則因極性的關係溶於 ethanol 中。之後去除倒掉上層雜質溶液，置入真空箱抽乾 20 分鐘，去除剩餘的 solvent。取出已乾燥之 TOP-Ag 奈米粒子，加入 1ml 的 hexane 使其溶解，重複離心 10 分鐘三次純化之，再加入到 10 ml 之 ethanol 中做再沉澱，離心抽乾後，加入 hexane 溶解 TOP-Ag 奈米粒子，離心純化後，置入冰箱保存之。

b. Py-Ag NPs (Pyridine protected Ag Nanoparticles)

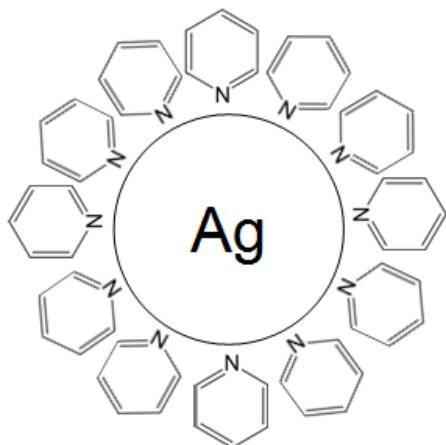


Fig. 3-3 : Py-Ag NPs

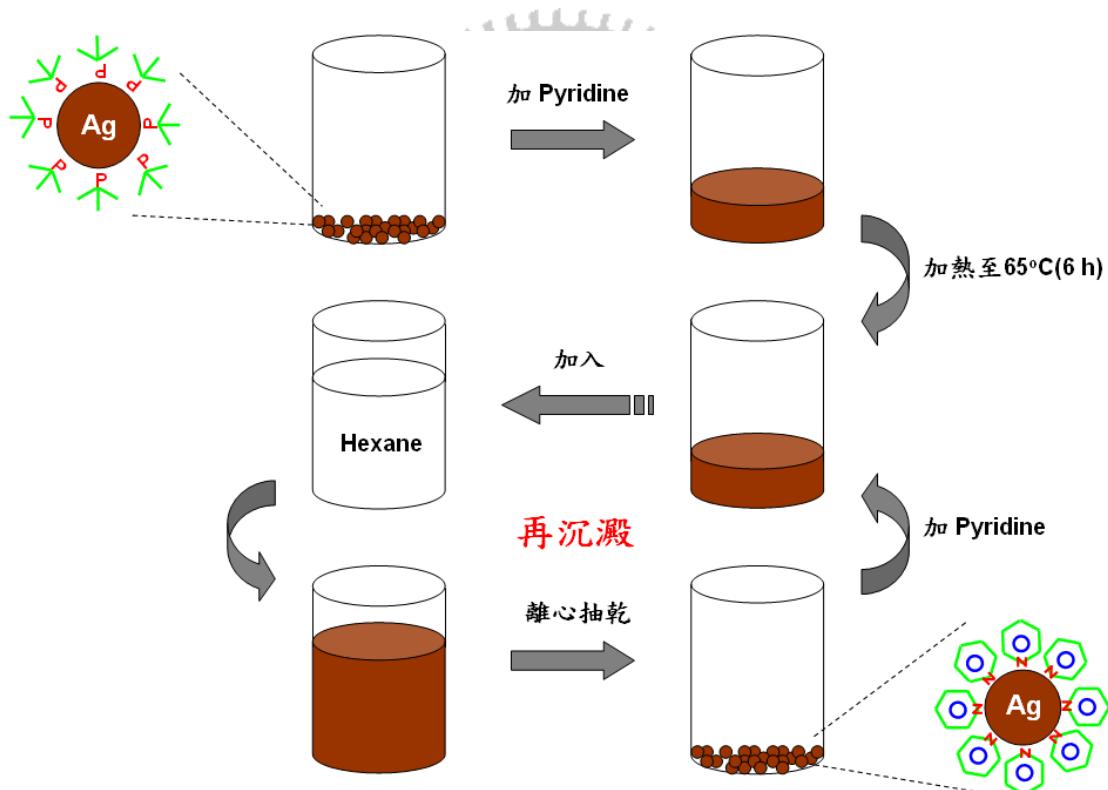


Fig. 3-4 : Py-Ag NPs 合成流程圖

將純化過的 TOP-Ag 奈米粒子溶液置入真空箱抽乾，加入 pyridine 1 ml，攪拌並加熱至攝氏 65 度，持續 6 小時。TOP-ligand 會被 pyridine-ligand 置換，原來的 TOP-Ag 奈米粒子將會完全轉接成為 Py-Ag 奈米粒子。之後將溶液加入到 3 ml 的 hexane 做再沉澱，純化 Py-Ag 奈米粒子，離心抽乾後，加入 pyridine 溶解 Py-Ag 奈米粒子，置入冰箱保存之。



c. TOP-Au NPs (Trioctylphosphine protected Au Nanoparticles)

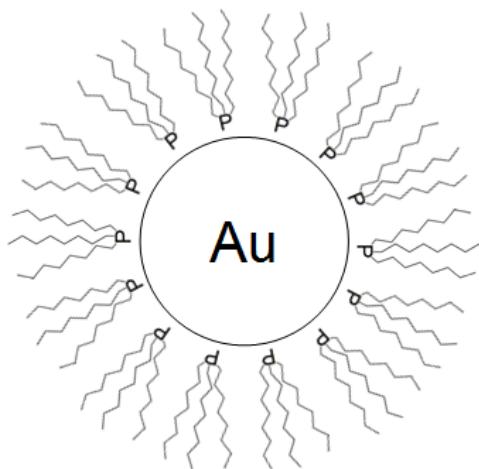


Fig. 3-5 : TOP-Au NPs

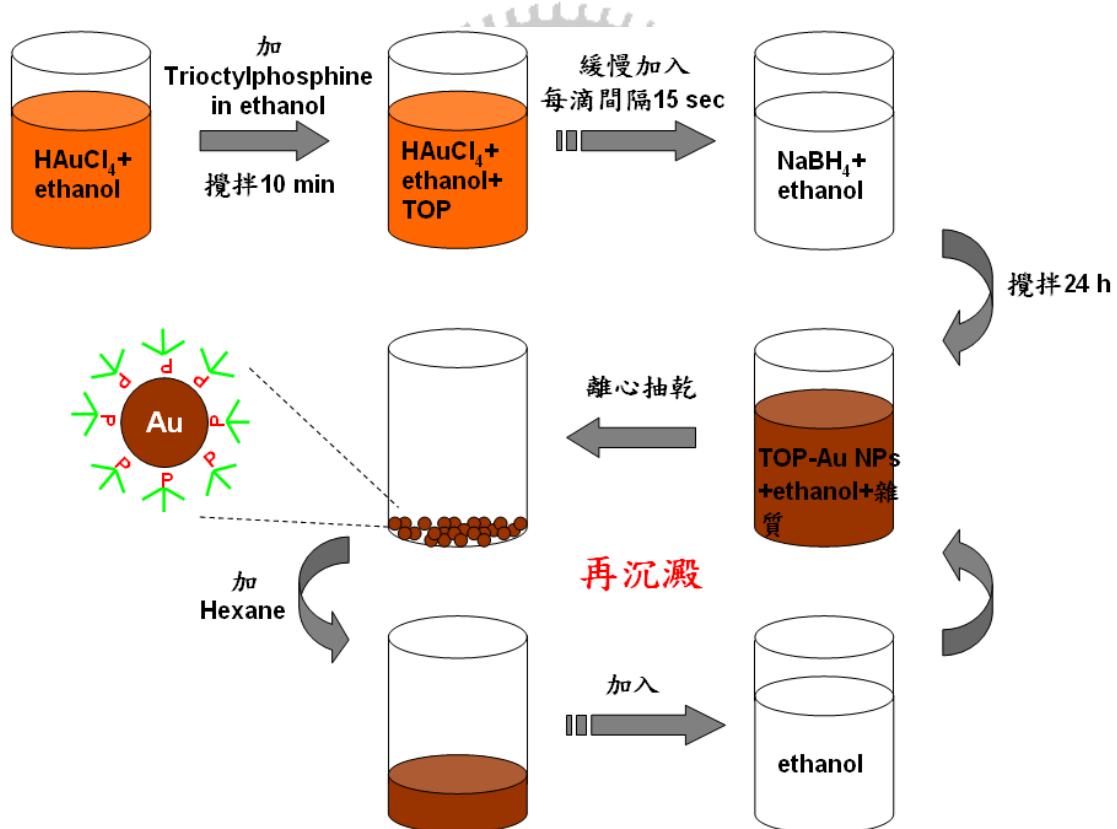


Fig. 3-6 : TOP-Au NPs 合成流程圖

$HAuCl_4$: TOP : $NaBH_4$ 之莫耳數比為 1 : 2 : 10

取 HAuCl_4 (Ag 之前驅物) 25 mg 置入反應瓶中，加入 2 ml 的 ethanol 並攪拌一小時使之完全溶解，另製備 TOP 溶液(28.3 ml TOP in 1ml ethanol)並加入到 HAuCl_4 溶液中，持續攪拌 10 分鐘，溶液呈現橘色。

製備還原劑：取 12 mg 的 NaBH_4 加入到 1 ml 的 ethanol 中，利用超音波震盪共振使 NaBH_4 均勻分散在 ethanol 中，溶液呈現白色懸浮狀。

用滴管將含有 HAuCl_4 及 TOP 的 ethanol 溶液緩慢滴入到 NaBH_4 溶液中，每滴間隔 15 秒，溶液由橘色慢慢轉變成深咖啡色。完成此步驟後，持續攪拌溶液 24 小時。待還原過程結束後，將溶液取出並置入到離心瓶做離心 10 分鐘。由於 ethanol 對於還原完之 TOP-Au 奈米粒子為一 poor solvent，所以經由離心，TOP-Au 奈米粒子會囤積在底部，free ligand(TOP)、 NaBH_4 等雜質則因極性的關係溶於 ethanol 中。之後去除倒掉上層雜質溶液，置入真空箱抽乾 20 分鐘，去除剩餘的 solvent。取出已乾燥之 TOP-Au 奈米粒子，加入 1ml 的 hexane 使其溶解，重複離心 10 分鐘三次純化之，再加入到 10 ml 之 ethanol 中做再沉澱，離心抽乾後，加入 hexane 溶解 TOP-Au 奈米粒子，離心純化後，置入冰箱保存之。

3-3-2 (TOP-Au@PS)-block-(Py-Ag@P4VP) micelle 之實驗步驟

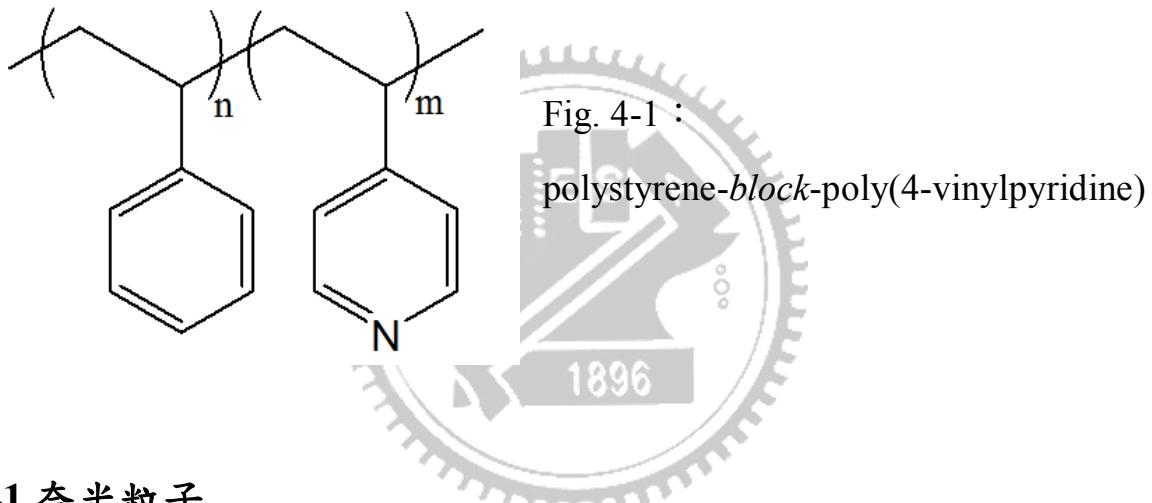
取 1 mg 的 PS-*block*-P4VP (PS wt% : P4VP wt% = 9 : 1) 溶於 1ml 的 pyridine，再加入 0.1 mg 的 Py-Ag 奈米粒子 (Py-Ag NPs wt% : P4VP wt% = 1 : 1)，攪拌 48 小時。之後置入真空烘箱抽乾 pyridine，持續抽乾 24 小時，然後加入 1 ml 的 toluene 並攪拌 48 小時。最後加入不同濃度之 TOP-Au 奈米粒子，其相對於 PS 之重量百分比為 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2，攪拌 24 小時並保存於冰箱，以上皆在室溫下進行。

製作 TEM 試片：將溶液滴至銅網上，並用拭鏡紙吸去銅網上之溶液，使其形成單層薄膜。

製作 GI-SAXS 試片：取 0.5 ml 之 micelle 溶液 spin-coating 於 SiO_2 層厚度為 300 nm 與 10 nm 之 wafer 上，轉速為 5000 rpm。

第四章 結果與討論

PS-*block*-P4VP 結構如 Fig. 4-1，PS 為疏水非極性，P4VP 為親水極性，當溶於 toluene 之選擇性溶劑中，其會形成 micelle 結構：PS 因非極性而展開形成 corona，P4VP 為極性而捲曲形成 core。使用親水性或疏水性之 ligand 包覆金屬奈米粒子，其會與 P4VP core 或 PS corona 產生 dipole-dipole interaction 而進入其中。



4-1 奈米粒子

由於 Brust-Schiffrin 兩相法因添加界面活性劑而限制了奈米粒子的還原過程(僅在兩相的界面處還原)，造成其 capping ligand 的限制，ligand 無法完全置換界面活性劑，形成不規則環狀及鏈狀，且極難被去除及純化，後來陸續出現了一相法合成奈米粒子，無須添加界面活性劑，便能有效控制奈米顆粒之尺寸及分布。

本實驗之 TOP-Ag、TOP-Au 等奈米粒子皆使用一相法合成，分別將前驅物(AgNO_3 、 HAuCl_4)及 TOP 溶入 ethanol 中並混合，隨後利用還原劑(NaBH_4)

來還原溶液中之金屬離子。TOP-ligand 之磷配位基，與金屬奈米粒子表面鍵結形成共價鍵，基於空間排斥(steric repulsion)的作用下控制每一個奈米粒子的大小，最終奈米粒子將達到電荷平衡而穩定。

TOP-Ag 奈米粒子因外表包覆許多長碳鏈，故為疏水性，再經置換 ligand 為 pyridine，使其成為親水性之奈米粒子，以利於進入 P4VP core 中。pyridine 中的氮，其電負度較磷大，將 pyridine 加入到乾燥的 TOP-Ag 奈米粒子中，經加熱至 65 °C 持續六小時，提供一 driving force 使粒子表面的 P-Ag 鍵斷裂，且 N-Ag 鍵取而代之，使奈米粒子表面包覆之 ligand 置換為 pyridine。

利用本實驗方法合成之 TOP-Ag 及 Py-Ag 奈米粒子，其 TEM 圖分別為 Fig. 4-2(a) 及 Fig. 4-2(b)，兩者粒徑範圍皆在 1.8~3.0 nm 之間，TOP-Ag 奈米粒子的平均粒徑為 2.26 nm，標準差為 0.23 nm；Py-Ag 奈米粒子的平均粒徑為 2.34 nm，標準差為 0.27 nm。TOP-Ag 奈米粒子經由 ligand 置換 (trioctylphosphine → pyridine) 轉變成 Py-Ag 奈米粒子，其平均粒徑會略為增大，可能是由於 ligand 置換時的加熱過程(65 °C 持續六小時)所導致。

Fig. 4-3(a)(b) 分別為不同倍率下 TOP-Au 奈米粒子之 TEM 圖，由傅立葉轉換(Fast Fourier Transform, FFT)所得之圖形，顯示其形貌呈現極強之超晶格(superlattice)排列。Fig. 4-3(c) 為在高解析下的 TEM 圖，由於每一個奈米粒子之晶格方向排列皆不相同，導致傅立葉轉換所得之繞射圖形呈現圓環狀(ring pattern)。Fig. 4-3(d) 為 TOP-Au 奈米粒子的尺寸分布，其粒徑範圍在

1.7~2.5 nm 之間，平均粒徑為 2.08 nm，標準差為 0.14 nm。

利用本實驗之一相法合成 TOP-Ag、Py-Ag 及 TOP-Au 奈米粒子，其顆粒尺寸之標準差分別為 0.23、0.27、0.14 nm，顯示奈米粒子的尺寸分布在一極窄之範圍內，且無需添加界面活性劑。

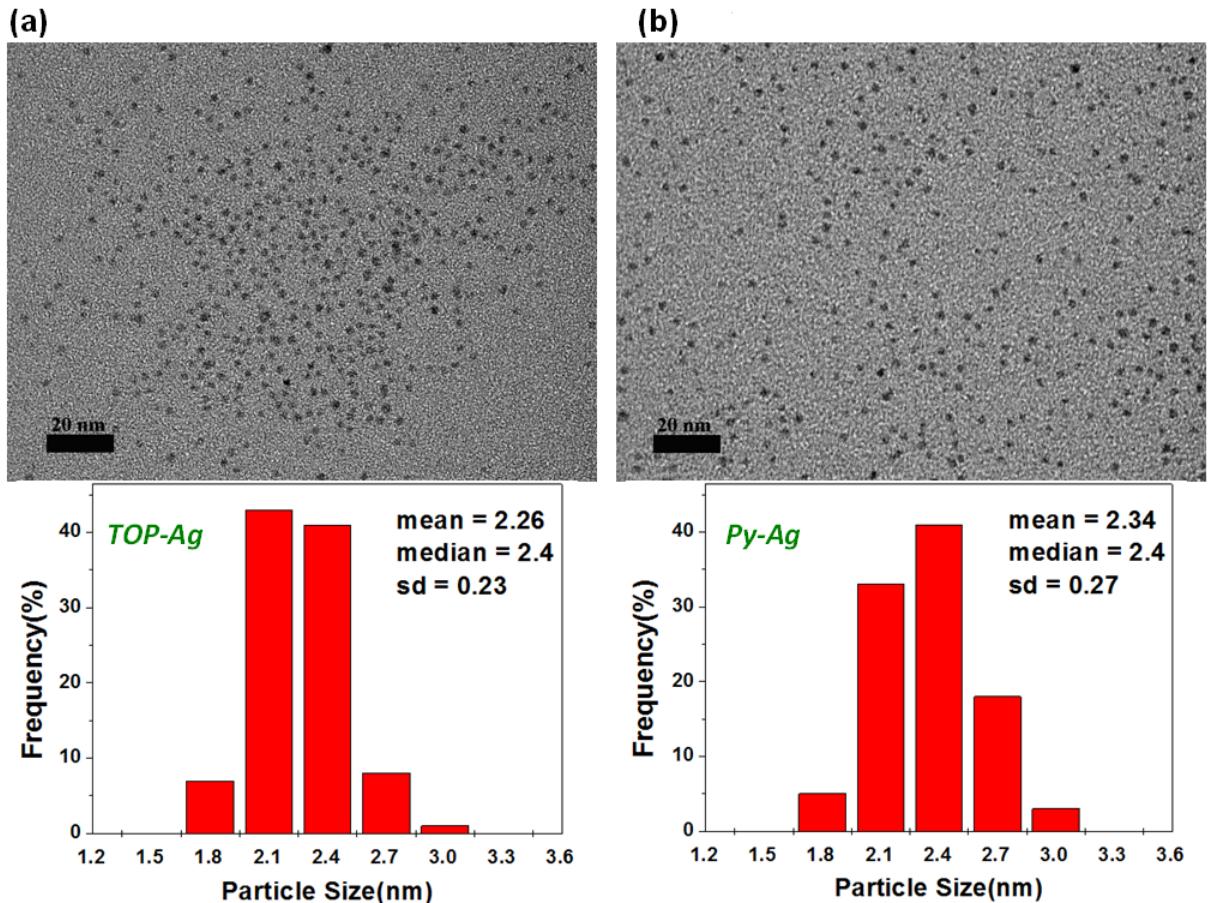


Fig. 4-2 : (a)TOP-Ag NPs、(b)Py-Ag NPs 之 TEM 圖及顆粒尺寸分布

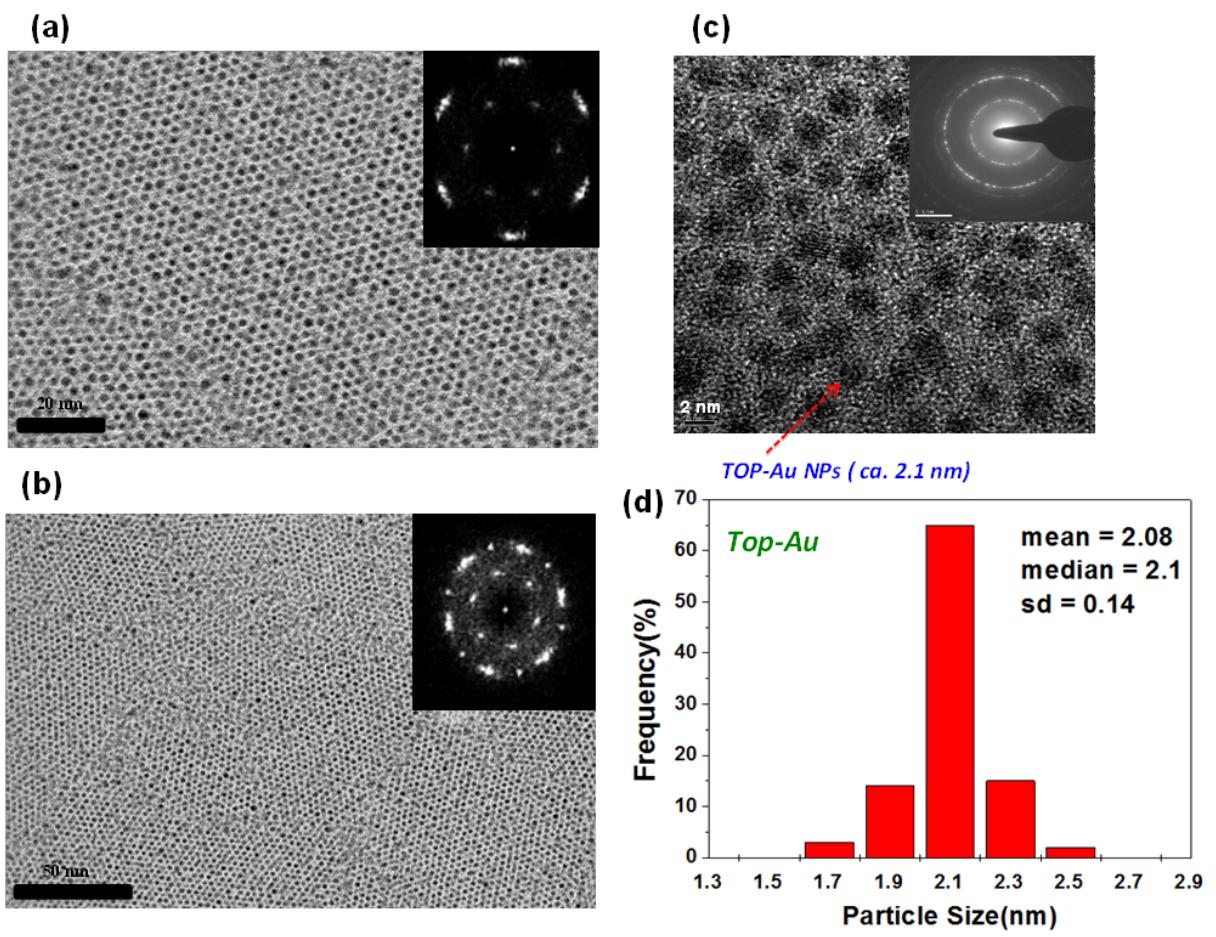


Fig. 4-3 : (a)(b)(c)為不同倍率下 TOP-Au NPs 之 TEM 圖，(d)為其顆粒尺寸之分布。

4-2 奈米粒子混入 PS-*block*-P4VP 之 micelle 溶液

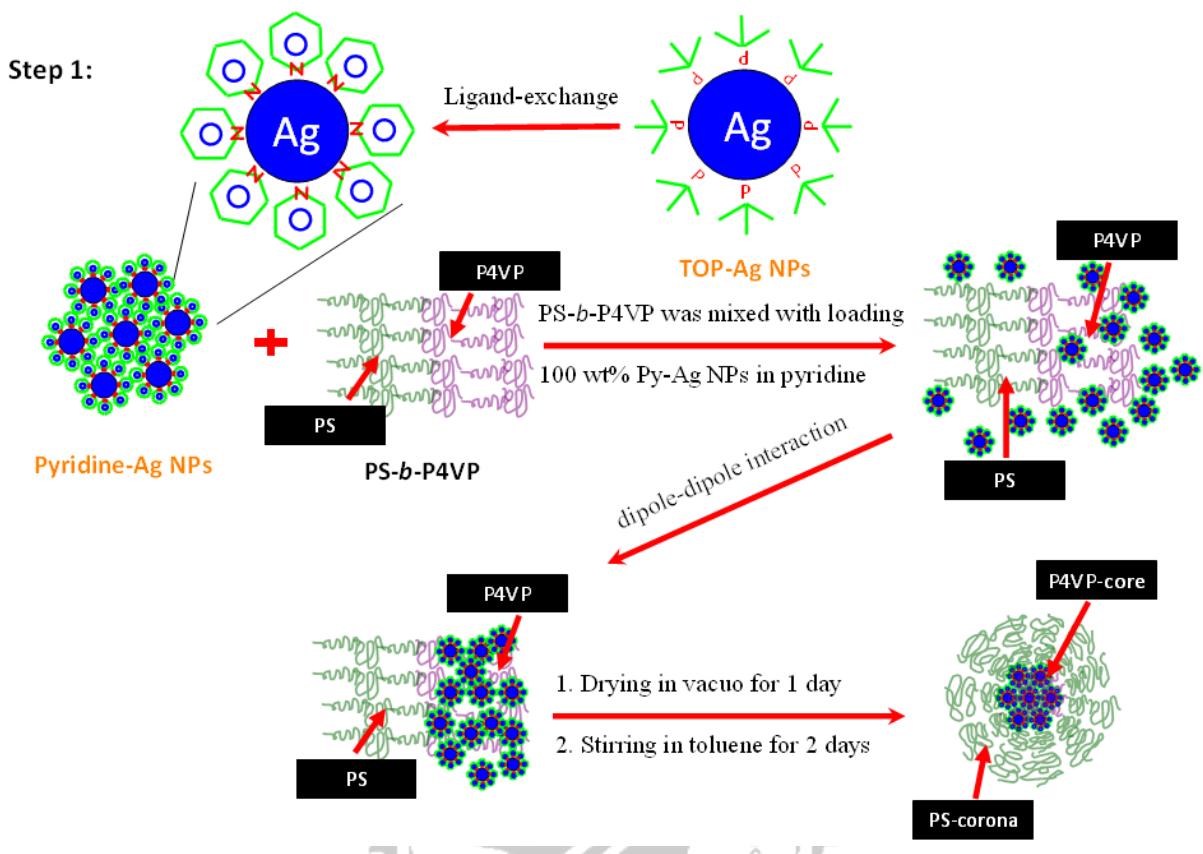


Fig. 4-4 : PS-*block*-(Py-Ag@P4VP) 之實驗流程圖

PS-*block*-(Py-Ag@P4VP) 實驗流程如 Fig. 4-4，PS-*block*-P4VP 溶於 pyridine 之非選擇性溶劑，P4VP 及 PS 皆會展開。將 TOP-Ag 奈米粒子之 TOP-ligand 置換成 pyridine-ligand，並混入 PS-*block*-P4VP 中，Py-Ag 奈米粒子會由於 dipole-dipole interaction 而與 P4VP 長鏈交互作用，之後將溶液置入真空烘箱乾燥並溶於 toluene 之選擇性溶劑中，P4VP 會因親水性而形成 core，且 Py-Ag 奈米粒子會伴隨著 P4VP 卷曲而被包入於 core 中。Fig. 4-5(a)(b)分別為不同倍率下 Py-Ag 奈米粒子混入 P4VP core (重量百分比為

1:1) 中之 TEM 圖，暗色區域為 P4VP core (minor)，其直徑分布約在 21~27 nm 之間，core 中的黑色粒子即為 Py-Ag 奈米粒子，而外圍較亮部分則為 PS corona (matrix)。

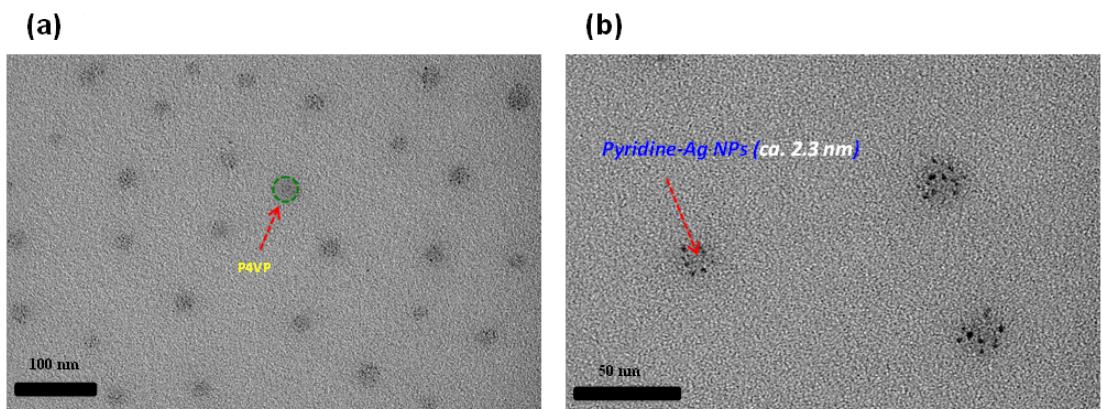


Fig. 4-5: Py-Ag 奈米粒子進入 P4VP core 中之 TEM 圖：(a)低倍率(b)高倍率。



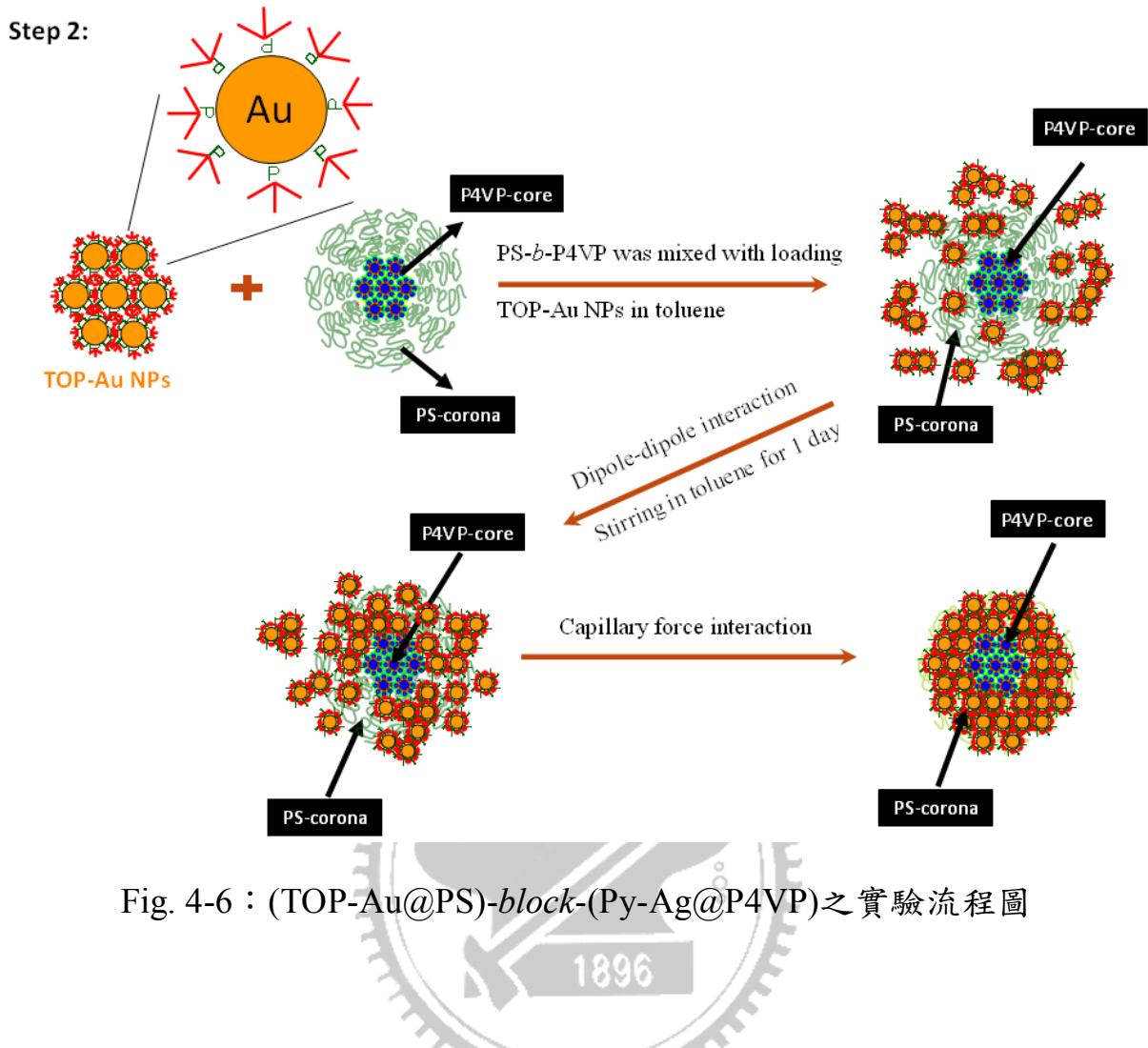


Fig. 4-6 : (TOP-Au@PS)-block-(Py-Ag@P4VP) 之 實驗流程圖

將合成好之 TOP-Au 奈米粒子混入 PS-block-(Py-Ag@P4VP) 之 micelle 溶液中，攪拌 24 小時，TOP-Au 奈米粒子會因 dipole-dipole interaction 而進入 PS corona。將溶液滴至銅網上，待 toluene 挥發，由於毛細現象 (capillary force interaction)，PS corona 伴隨著 TOP-Au 奈米粒子即往中間 P4VP core 包覆之，如 Fig. 4-6。Fig. 4-7(a)(b)(c)(d) 顯示 (TOP-Au_{1.0}@PS)-block-(Py-Ag_{1.0}@P4VP) 之 micelle 結構在不同倍率下之 TEM 圖，TOP-Au 及 Py-Ag 奈米粒子分別對於 PS 及 P4VP 之重量百分比皆為 1:1。Fig. 4-7(b) 中的兩區塊為單純 TOP-Au 奈米粒子所形成之超晶格排列，由傅立葉轉換之圖形可看

出，TOP-Au 奈米粒子混入 PS corona 會有一定的規則排列，且呈現良好的均質分布(homogeneously distributed)，而當有超晶格區塊存在時，其繞射圖形會更加強烈。P4VP core 由於被外圍 PS corona 中之 TOP-Au 奈米粒子所包圍擠壓而變小，示意圖如 Fig. 4-7(e)，直徑分布約在 17~21 nm 之間。

利用 TEM-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)來證明 Au 及 Ag 奈米粒子是否存在於 PS-*block*-P4VP micelle 結構中：Fig. 4-8 為 (TOP-Au_{1.0}@PS)-*block*-(Py-Ag_{1.0}@P4VP) micelle 結構之 TEM 圖及 EDX 光譜圖，在 PS corona (matrix)部分可以測出 Au 元素 peak 存在，如 Fig. 4-8(b)；在 P4VP core (minor)範圍則可以測出 Au 及 Ag 元素 peak 存在，如 Fig. 4-8(c)，這是由於 TEM 的電子束直徑大於 P4VP core 之直徑，導致兩元素皆可測得。

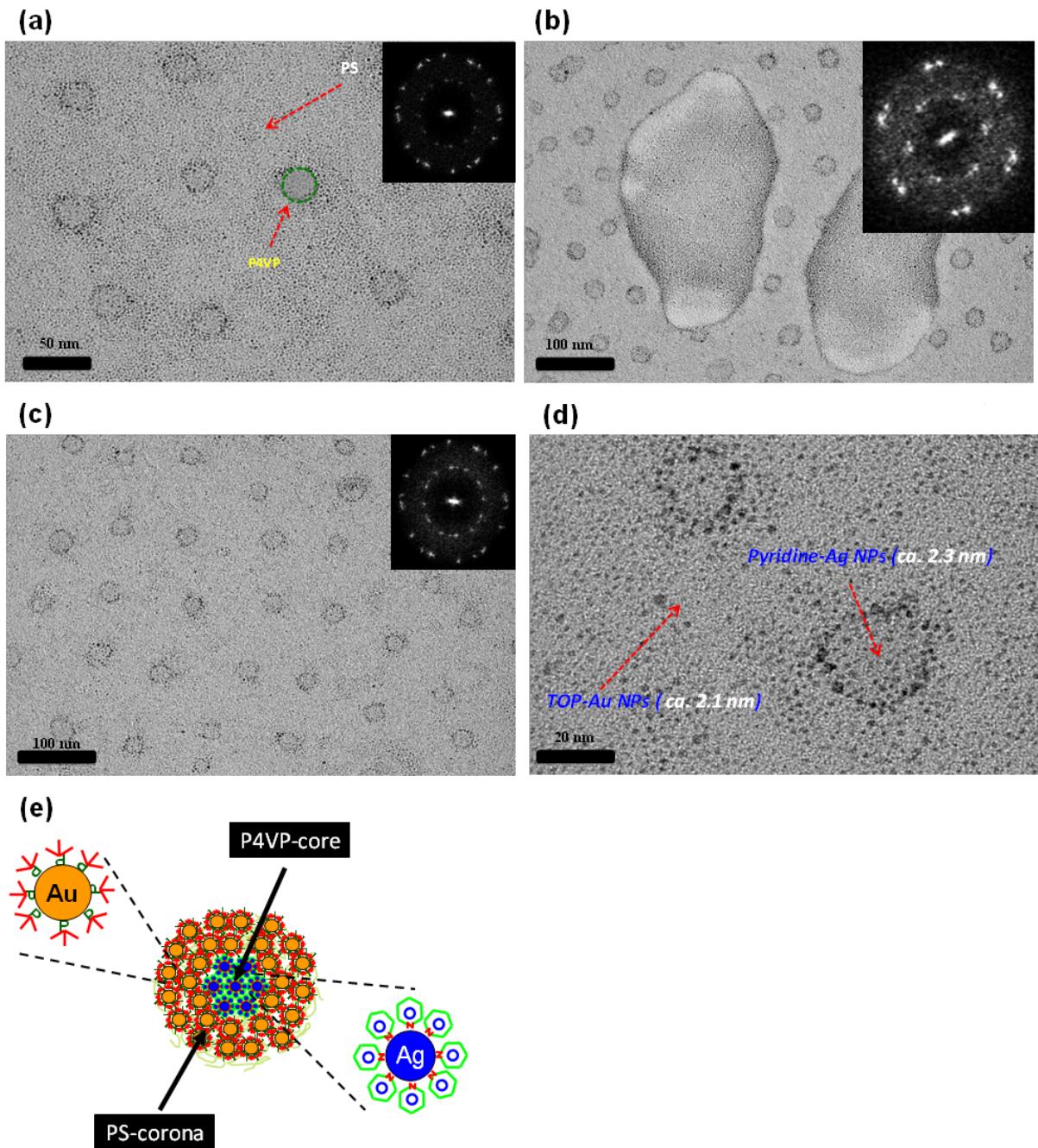


Fig. 4-7 : (a)(b)(c)(d) 分別為不同倍率下($\text{TOP-Au}_{1.0}@\text{PS}$)-block-($\text{Py-Ag}_{1.0}@\text{P4VP}$) micelle 結構之 TEM 圖，(e) 則為結構示意圖。

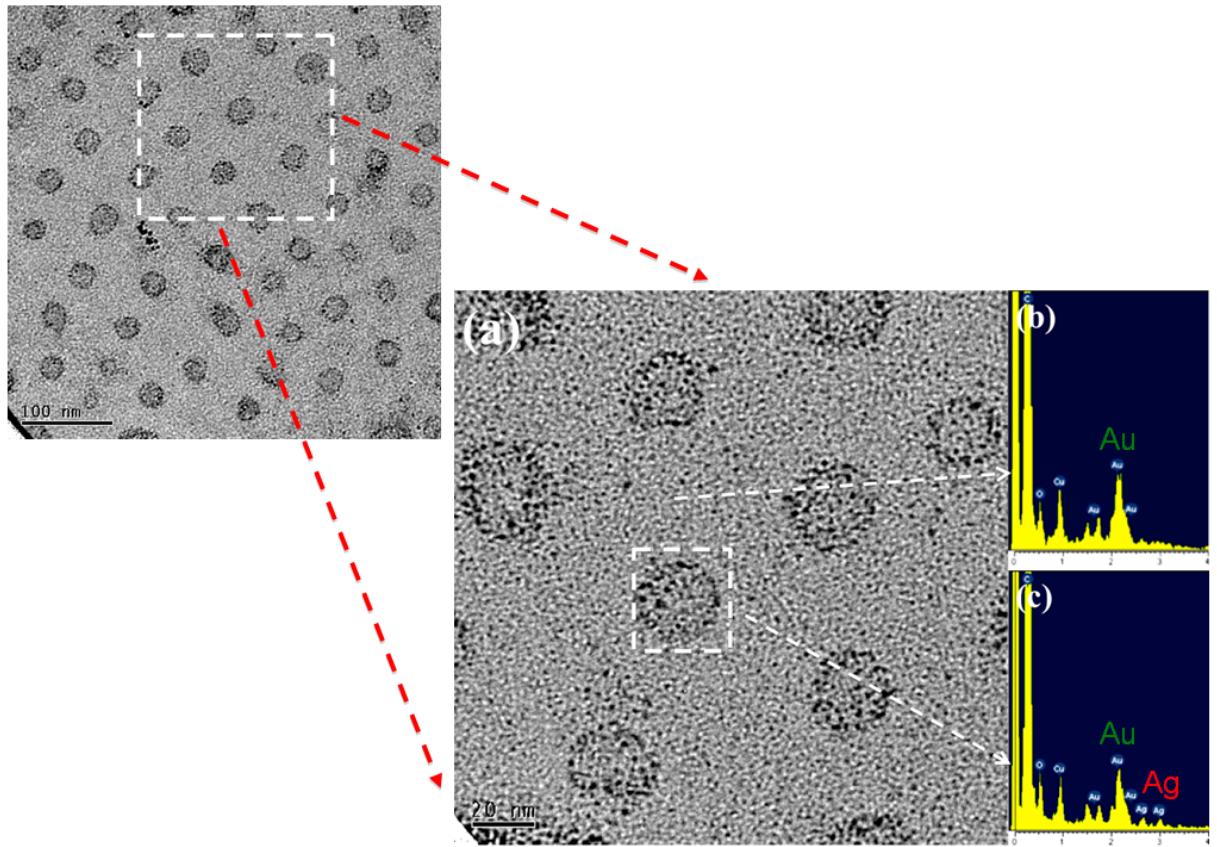


Fig. 4-8:(a) (TOP-Au_{1.0}@PS)-block-(Py-Ag_{1.0}@P4VP) micelle 結構之 TEM 圖，
 (b) PS corona (matrix)之 TEM-EDX 圖，(c) P4VP core (minor)之 TEM-EDX
 圖

4-3 (DT-Ag@PS)-block-(Py-Pt@P4VP) micelle

本實驗室陳家閔學長先前曾利用一相法合成 DT-Ag 及 Py-Pt 奈米粒子，分別混入 PS-*block*-P4VP micelle 中之 PS corona 及 P4VP core，並經由 TEM 及 GI-SAXS 分析得到證實，其結構示意圖如 Fig. 4-12。

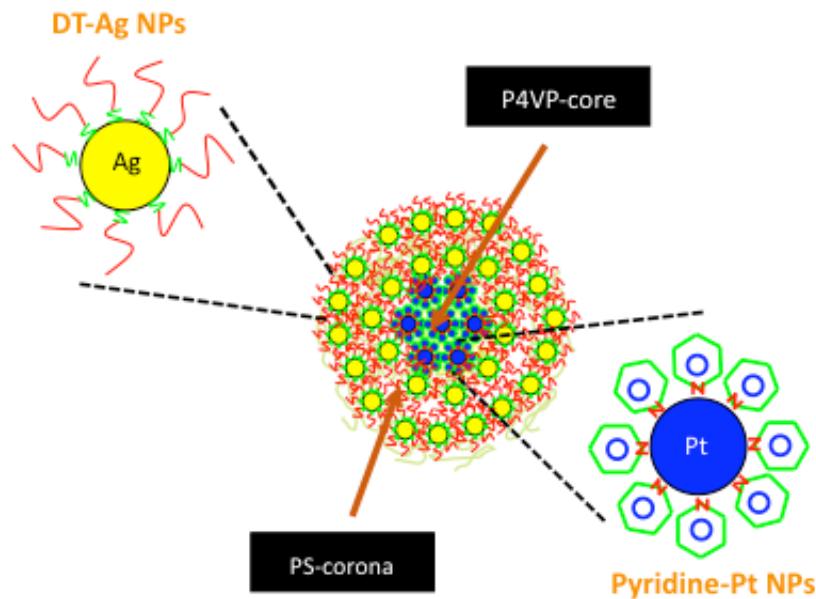


Fig. 4-9 : (DT-Ag@PS)-block-(Py-Pt@P4VP) micelle 結構示意圖

本實驗室所採用之一相法合成 DT-Ag 及 Py-Pt 奈米粒子，與 3-3-1 章節之 TOP-Ag、Py-Ag 及 TOP-Au 奈米粒子合成方法如出一轍，僅所用前驅物與 ligand 不同。Fig. 4-13(a)(c)為 DT-Ag 與 Py-Pt 奈米粒子之 TEM 圖，其平均粒徑分別為 3.91 與 1.49 nm，標準差分別為 0.34 及 0.24 nm。

如同 3-3-2 章節之(TOP-Au@PS)-block-(Py-Ag@P4VP)實驗流程，藉由 dipole-dipole interaction，將 DT-Ag 及 Py-Pt 奈米粒子分別混入 PS-*block*-P4VP

micelle 之 PS corona 及 P4VP core 中，其結果如 Fig. 4-14 之 TEM 圖：(a)為單純只有 PS-*block*-P4VP micelle，(b)為 PS-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP) micelle，(c)為(DT-Ag_{1.0}@PS)-*block*-P4VP micelle，(d)為(DT-Ag_{1.0}@PS)-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP) micelle。(a)(b)中之暗色區域與(c)(d)明亮區域皆代表 P4VP core，而(c)(d)中之黑色斑點則為 DT-Ag 奈米粒子，從右上角高倍率之 TEM 圖可觀察出單一 micelle 結構之形貌。

利用 TEM-EDX 來證實 Pt 及 Ag 奈米粒子是否存在於 PS-*block*-P4VP micelle 結構中：Fig. 4-15(a)(b)為不同倍率下(DT-Ag_{1.0}@PS)-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP) micelle 結構之 TEM 圖，在 PS corona (matrix)部分可以測出 Ag 元素 peak 存在，如 Fig. 4-15(c)；在 P4VP core (minor)範圍則可以測出 Pt 及 Ag 元素 peak 存在，如 Fig. 4-15(d)，這是由於 TEM 的電子束直徑大於 P4VP core 之直徑，導致兩元素皆可測得。

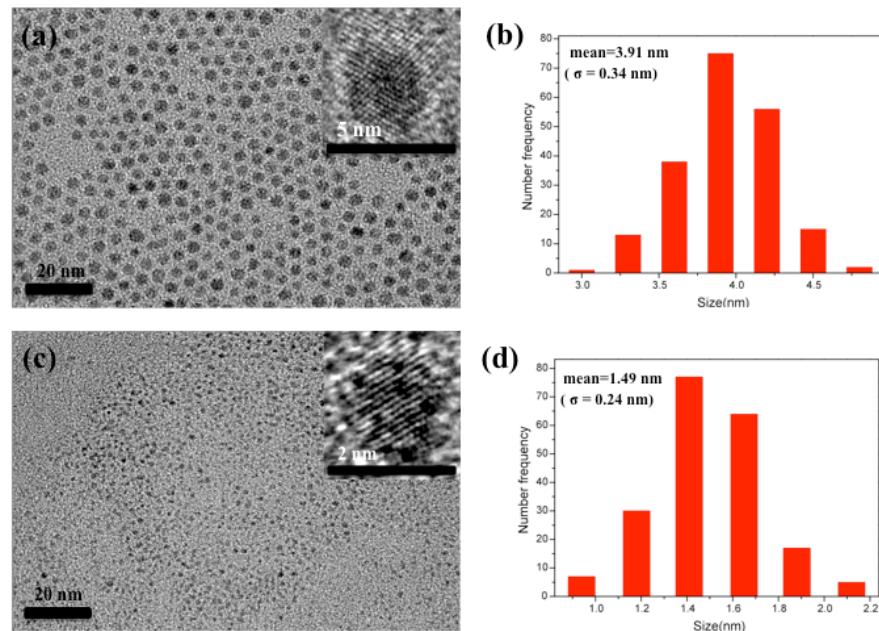


Fig. 4-10 : (a)DT-Ag 奈米粒子之 TEM 圖與(b)其粒徑分布。(c)Py-Pt 奈米粒子之 TEM 圖與(d)其粒徑分布。

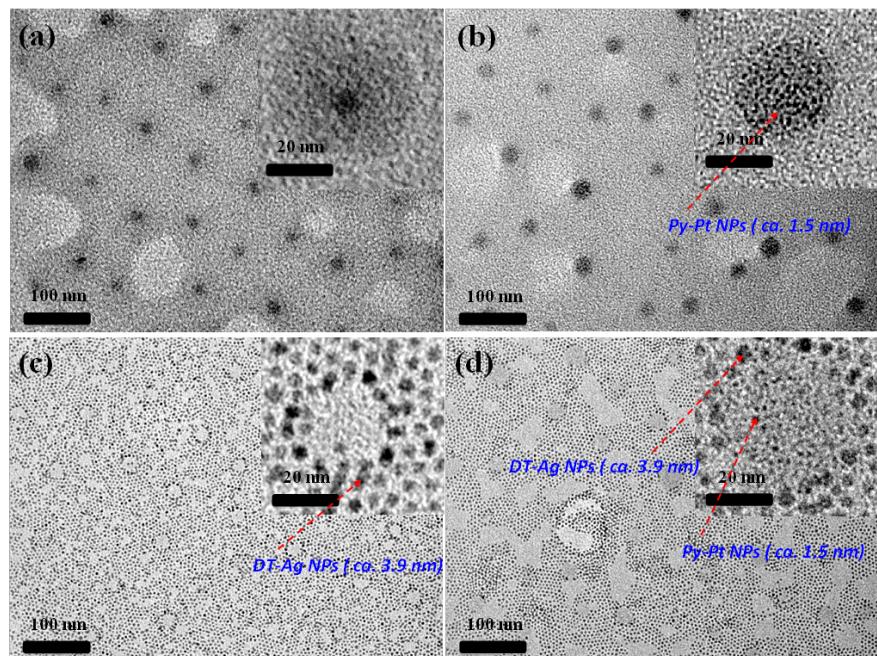


Fig. 4-11: TEM 圖為 (a) PS-*block*-P4VP micelle, (b) PS-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP) micelle, (c) (DT-Ag_{1.0}@PS)-*block*-P4VP micelle, (d) (DT-Ag_{1.0}@PS)-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP) micelle。

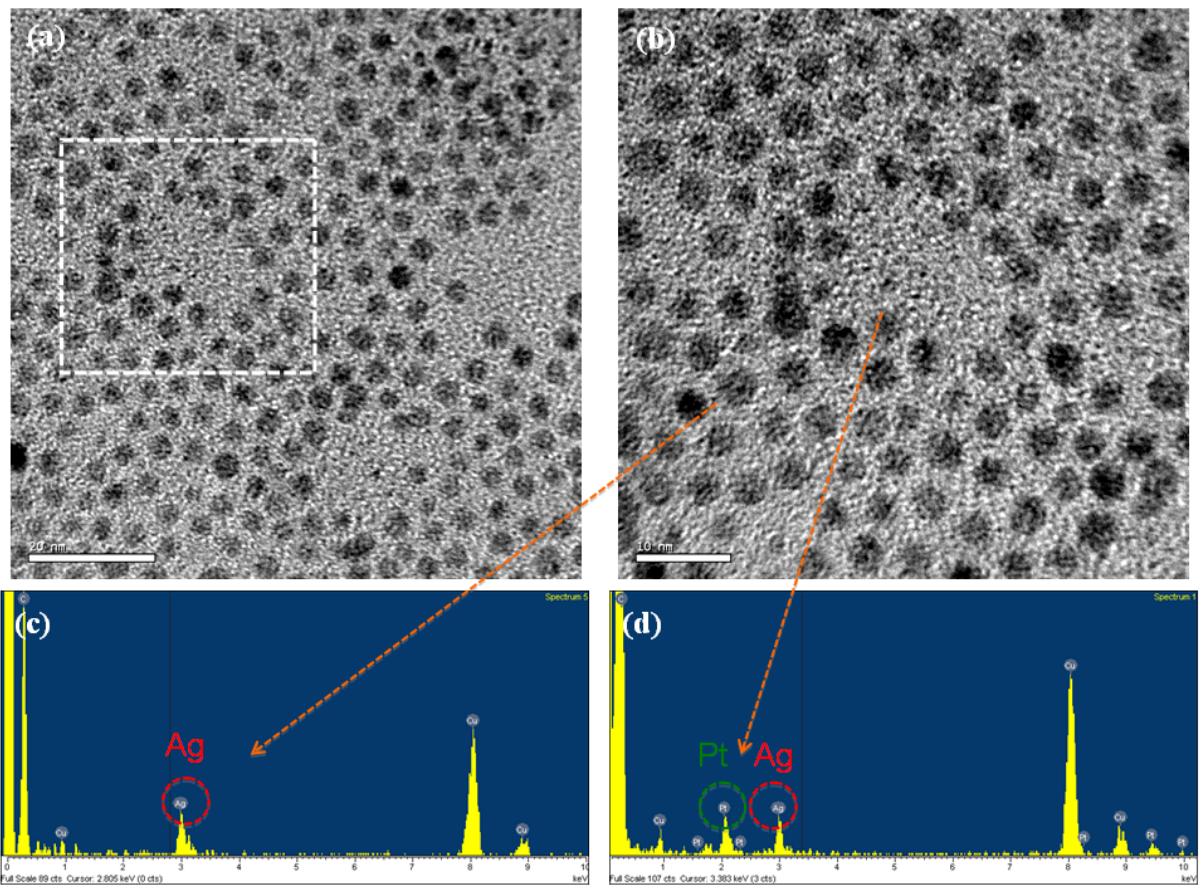


Fig. 4-12 : (a)(b)分別為不同倍率下(DT-Ag_{1.0}@PS)-block-(Py-Pt_{1.0}@P4VP)

micelle 結構之 TEM 圖,(c)為 PS corona (matrix)之 TEM-EDX 圖,(d)為 P4VP core (minor)之 TEM-EDX 圖。

利用 GI-SAXS 分析(DT-Ag@PS)-*block*-(Py-Pt@P4VP) micelle 在 wafer 上所呈現之結構特性，Fig. 4-16(a)為(DT-Ag_{0.8}@PS)-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP) micelle 薄膜經由 GI-SAXS 分析得到之 two-strip-like 圖形，曲線圖如 Fig. 4-16(c) ，(DT-Ag_{0.8}@PS)-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP)之特性 peak 顯示出有 2D hexagonal 排列(a peak position ratio of 1 : 3^{1/2} : 2 for the first three peaks)^[69]，從左邊第一根 peak 位置可以估計出 micelle 之間的平均間距 $D=(4/3)^{1/2}d_{100}$ 為 220 nm(X-rays 之平面(in-plane)波向量變化 $q_x=0.00329\text{\AA}^{-1}$)，大於 Fig. 4-16(b)(c)單純 PS-*block*-P4VP 之平均間距(159 nm)。造成 micelle 間距變化的主因為 DT-Ag 奈米粒子對於 PS 之不同重量百分比所產生之貢獻：當重量百分比依序為 0.8、1.2、1.4，其所對應之 micelle 平均間距為 220、241、286 nm，顯示若 DT-Ag 奈米粒子所混入的量越多，micelle 之平均間距會增加。由 Fig. 4-17 (DT-Ag_{0.8}@PS)-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP) micelle 薄膜之橫截面 TEM 圖證實，DT-Ag 奈米粒子是均勻分散於 micelle 薄膜中，若其無法進入 PS 相，則應吸附於 Si-wafer 表面，而非均勻分散於 micelle 薄膜，由此得知，DT-Ag 奈米粒子確實進入 PS 相導致 micelle 平均間距產生變化。

此外，GI-SAXS 分析圖形於 higher- q_x 區域(Fig. 4-16(a) ， $q_x=0.115\text{\AA}^{-1}$) 表示 DT-Ag 奈米粒子之排列，其平均間距為 5.5 nm，小於其平均粒徑(約 6.3 nm, Ag 奈米粒子 core 之直徑為 3.9 nm, DT-ligand shell 厚度為 1.2 nm)，此結果說明 DT-Ag 奈米粒子又合於 PS 相並形成 liquid-like 排列之小團簇。

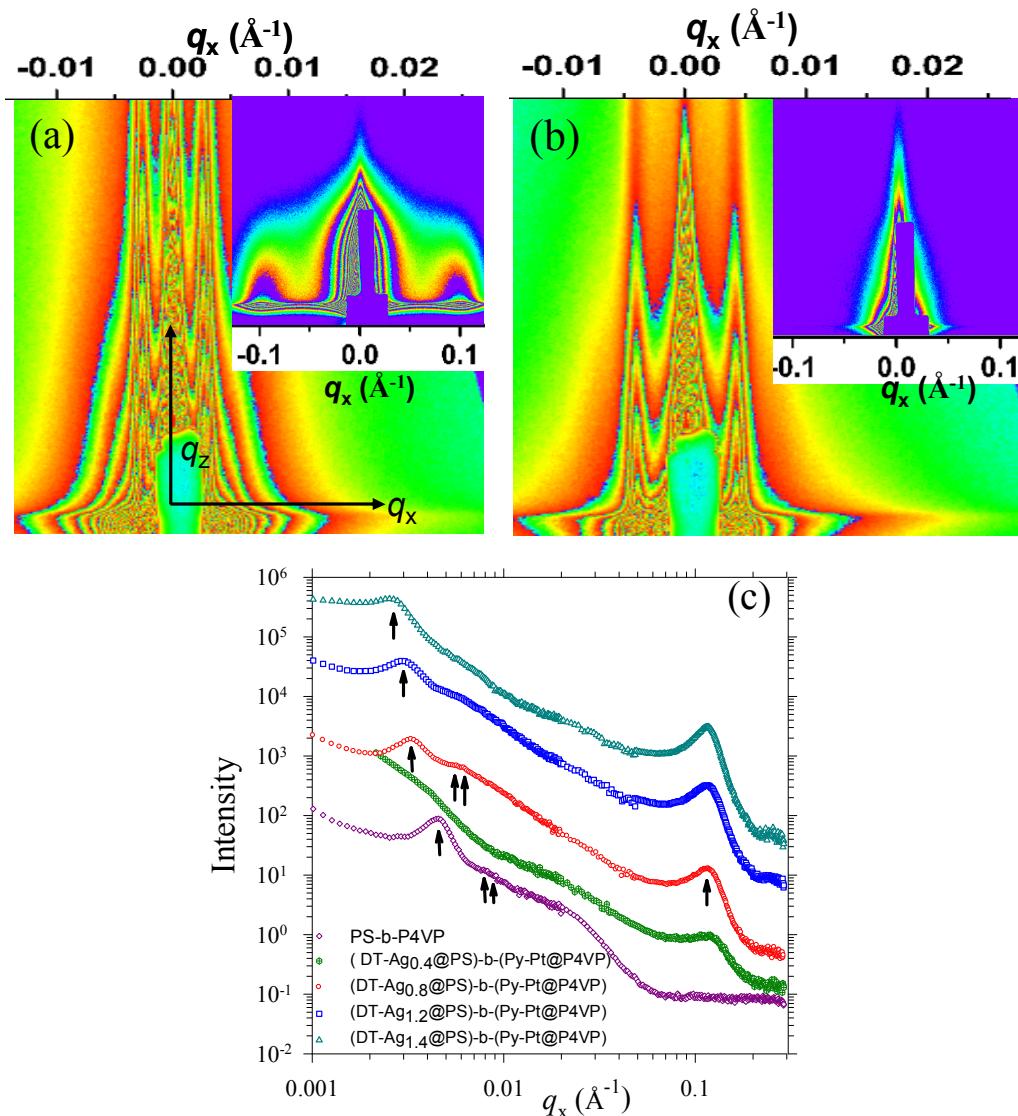


Fig. 4-13 : (a) (DT-Ag_{0.8}@PS)-block-(Py-Pt_{1.0}@P4VP) 之 GI-SAXS 分析圖形，
higher- q_x 區域之 peak 為 0.115 \AA^{-1} ，歸因於 DT-Ag 奈米粒子之貢獻。(b)單純
PS-block-P4VP 之 GI-SAXS 分析圖形。(c) DT-Ag 奈米粒子對於 PS 之不同
重量百分比(0、0.4、0.8、1.2、1.4)所得之 In-plane GI-SAXS 曲線圖，Py-Pt
奈米粒子對於 P4VP 之重量百分比皆為 1.0。

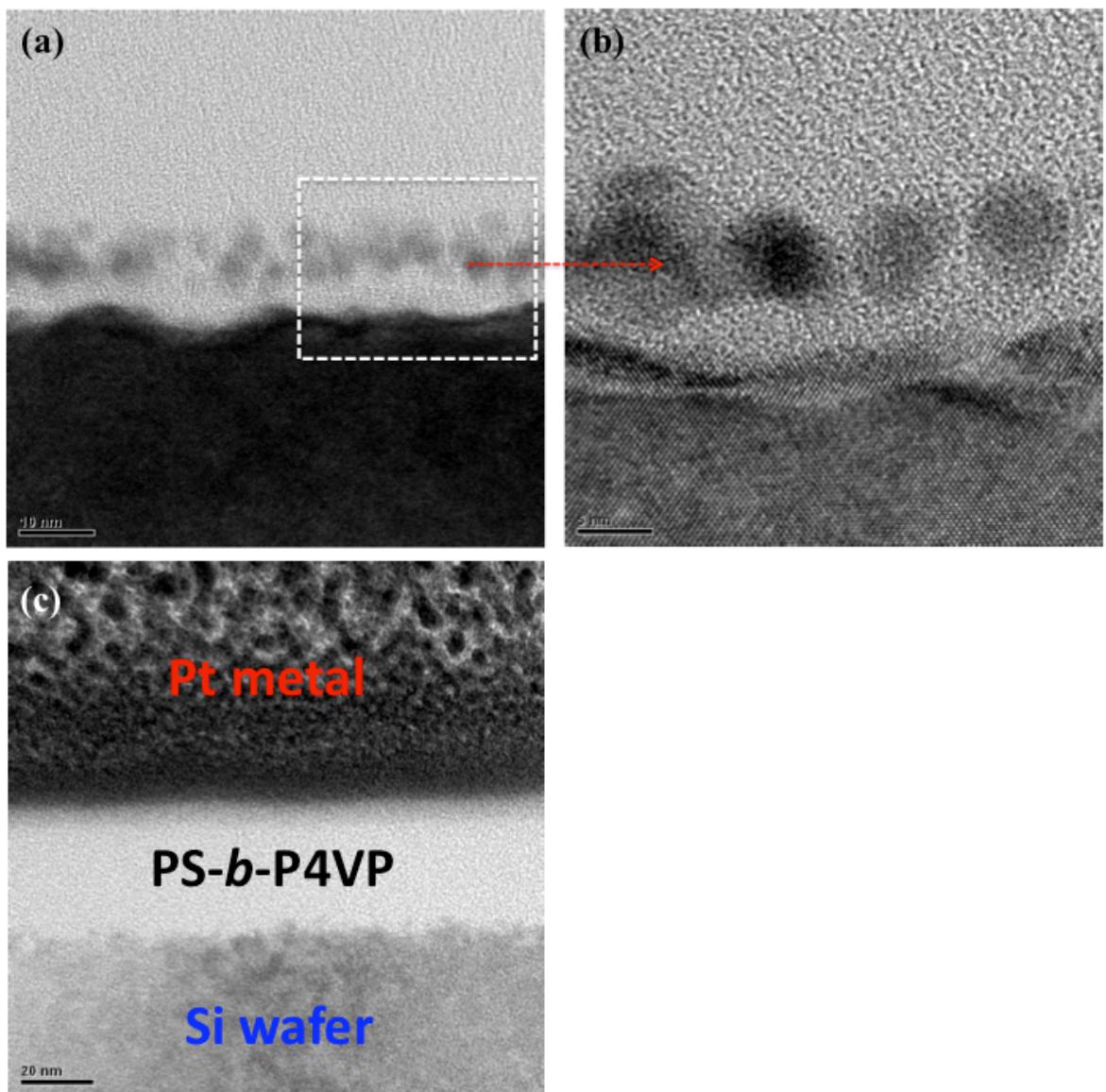


Fig. 4-14 : (a) (DT- Ag_{0.8}@PS)-*block*-(Py-Pt_{1.0}@P4VP)micelle 薄膜之橫截面 TEM 圖及(b)其白色區域放大圖。 (c) 單純 PS-*block*-P4VP micelle 薄膜之橫截面 TEM 圖。

4-4 利用 GI-SAXS 分析(TOP-Au@PS)-block-(Py-Ag@P4VP) micelle

同樣利用同步輻射之小角度散射來分析 TOP-Au 及 Py-Ag 奈米粒子混入 PS-block-P4VP micelle 結構。

使用 SiO_2 層為 300 nm 之 wafer，以便其後應用於元件：Fig. 4-9 為其小角度散射分析之圖形，六個不同試片分別混入不同量之 TOP-Au 奈米粒子於 PS corona 中，其中 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 分別是對應於 PS corona 之重量百分比，由圖中可發現，當添加的百分比越高，左右兩邊 high- q_x 之 peak 會越明顯，表示 TOP-Au 奈米粒子呈現非常均質的排列及分布。Fig. 4-10 為六個不同的試片皆混入相同量之 Py-Ag 奈米粒子於 P4VP core 中(重量百分比 = 1 : 1)，且分別混入不同量之 TOP-Au 奈米粒子於 PS corona 中，發現當其百分比提高，兩邊 high- q_x 之 peak 也會越明顯。Fig. 4-11 則是單純 TOP-Au 奈米粒子之試片，兩邊 high- q_x 之 peak 顯示極為強烈，代表有著極強烈之超晶格有序排列，且為雙層結構。

使用 SiO_2 原生氧化層為 10 nm 之 wafer 來與上述比較其結構排列有無不同：Fig. 4-12 為其小角度散射分析之圖形，六個不同試片分別混入不同量之 TOP-Au 奈米粒子於 PS corona 中，當添加的百分比越高，左右兩邊 high- q_x 之 peak 會越明顯，表示 SiO_2 層之厚度對 micelle 結構排列影響極小。

Fig. 4-13 則是單純 TOP-Au 奈米粒子與純 PS-block-P4VP 之試片，顯示前者

兩邊 high- q_x 之 peak 極為強烈，代表其形成單層極強烈之超晶格有序排列。

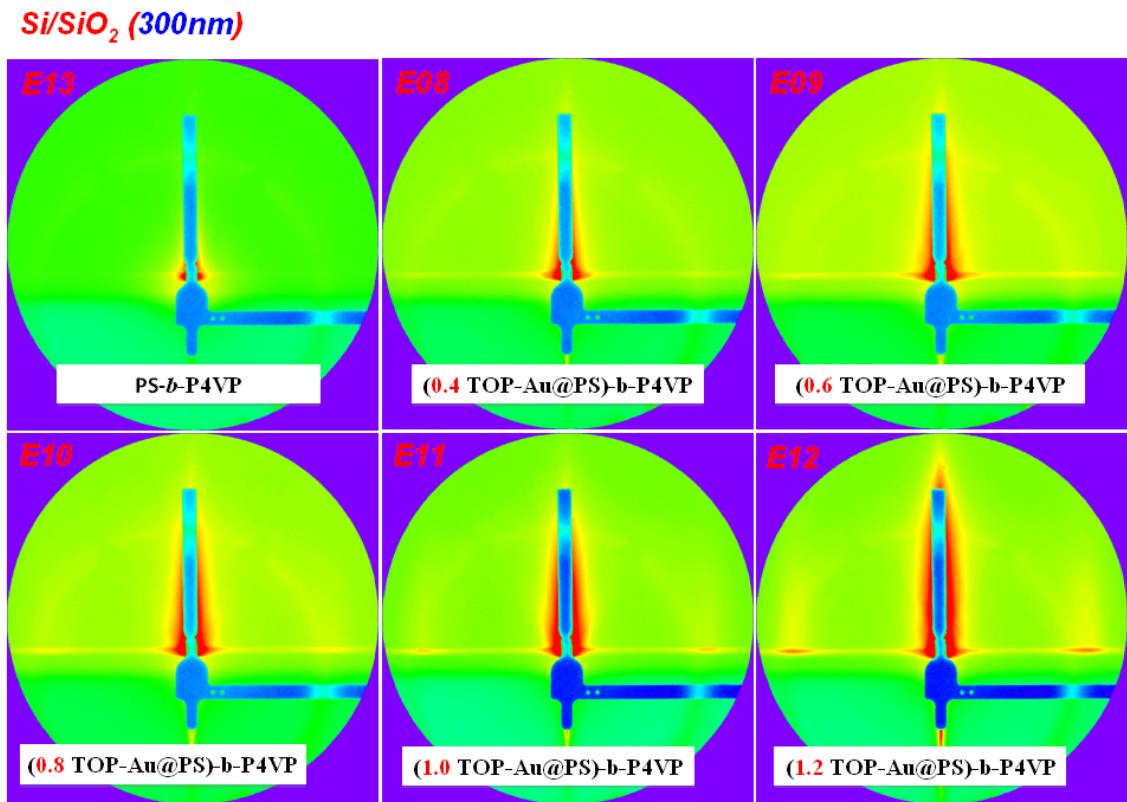


Fig. 4-15 : (TOP-Au_c@PS)-*block*-P4VP 之 GI-SAXS 分析圖形，c 為 TOP-Au 奈米粒子對於 PS corona 之重量百分比，c=0、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2。

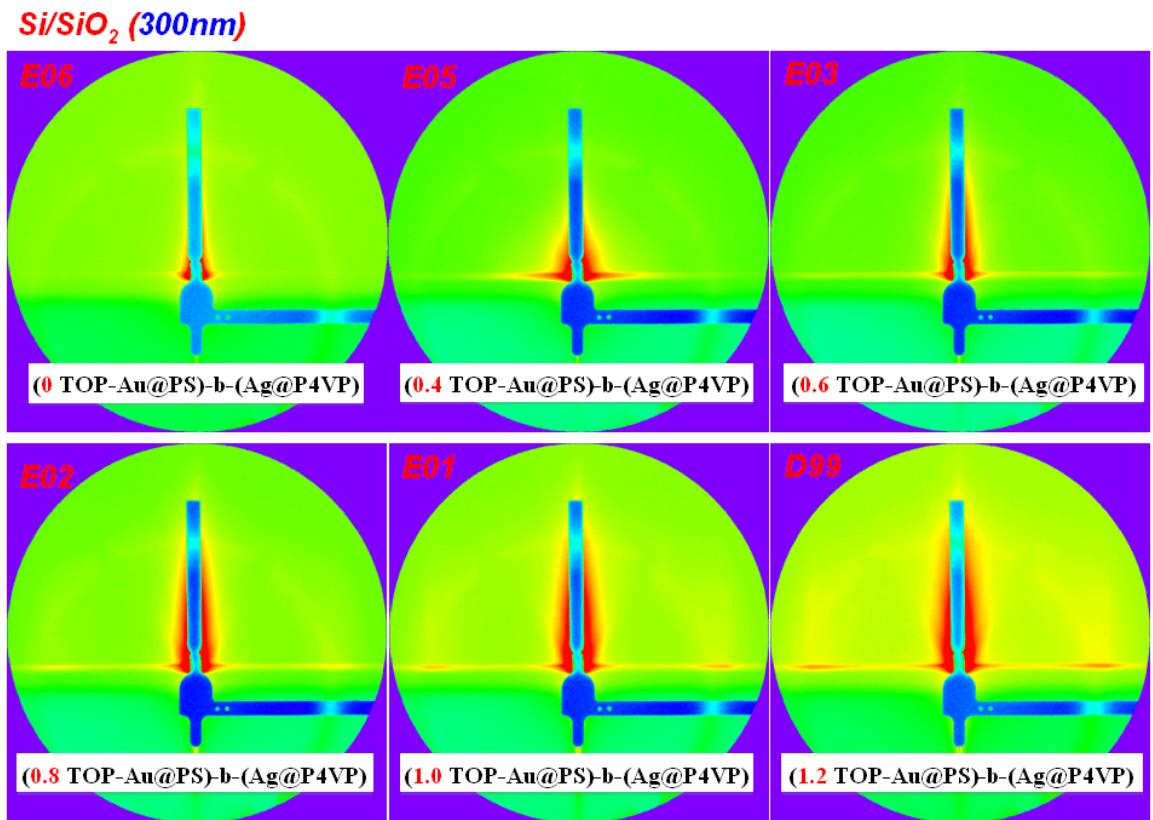


Fig. 4-16 : (TOP-Au_c@PS)-block-(Py-Ag_{1.0}@P4VP) 之 GI-SAXS 分析圖形，
 c 為 TOP-Au 奈米粒子對於 PS corona 之重量百分比，c=0、0.4、0.6、0.8、
 1.0、1.2。

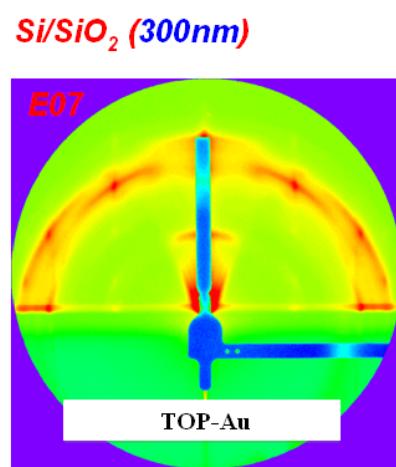


Fig. 4-17 : 單純 TOP-Au 奈米粒子之 GI-SAXS 分析圖形

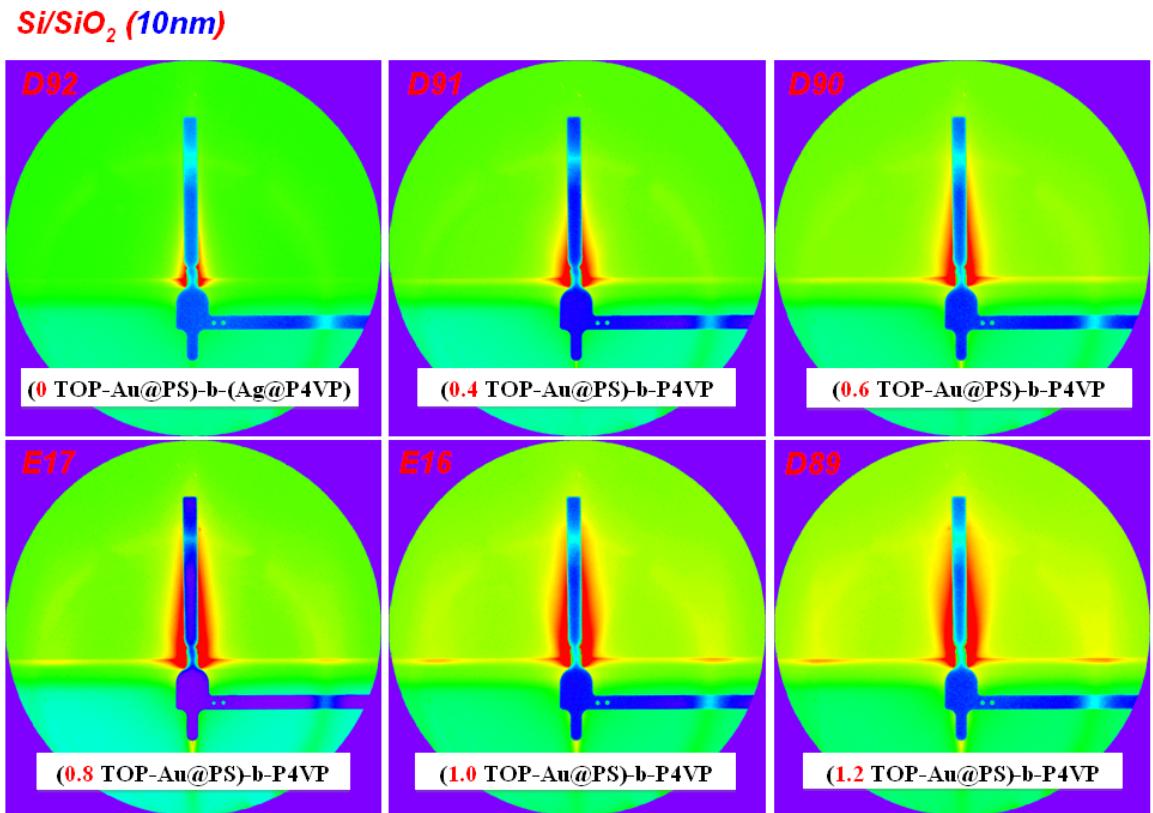


Fig. 4-18 : (TOP-Au_c@PS)-block-P4VP 之 GI-SAXS 分析圖形，c 為 TOP-Au 奈米粒子對於 PS corona 之重量百分比，c=0、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2。

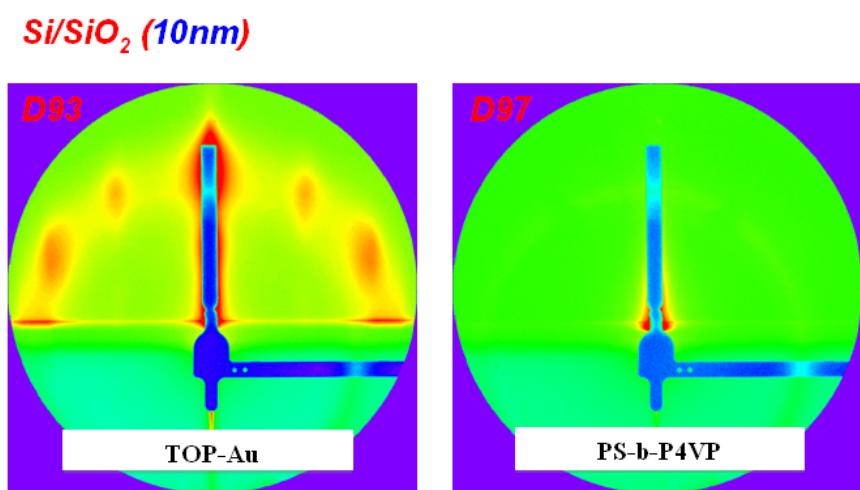


Fig. 4-19 : TOP-Au 奈米粒子與純 PS-block-P4VP 之 GI-SAXS 分析圖形

In-plane GI-SAXS 曲線圖如 Fig. 4-14，不同試片之 TOP-Au 奈米粒子對於 PS 之重量百分比分別為 0、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2，Py-Ag 奈米粒子對於 P4VP 之重量百分比皆為 1.0。由曲線圖可看出 low- q_x 的 peak 會隨著 TOP-Au 奈米粒子添加量增加而有往左偏移的現象，表示 micelle 平均間距會隨著 TOP-Au 奈米粒子添加量增加而增長，也再次證實 TOP-Au 奈米粒子確實進入 PS 相導致 micelle 平均間距產生變化。

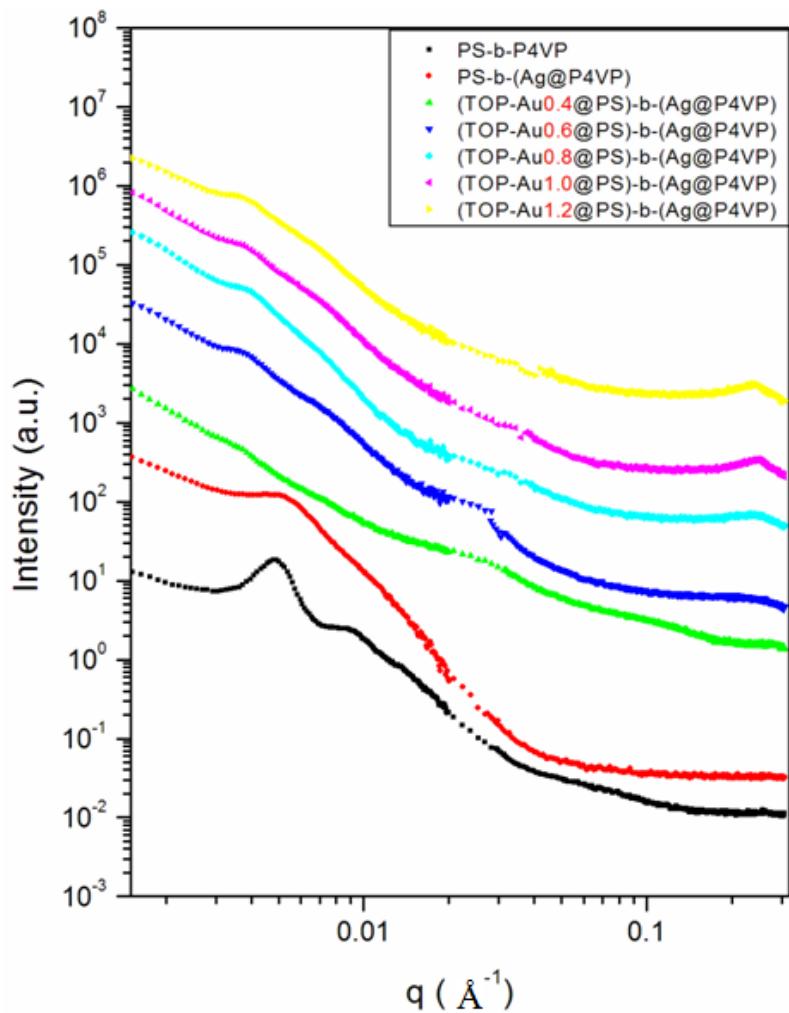


Fig. 4-20 : TOP-Au 奈米粒子對於 PS 之不同重量百分比(0、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2)所得之 In-plane GI-SAXS 曲線圖，Py-Ag 奈米粒子對於 P4VP 之重量百分比皆為 1.0。

第五章 結論

1. 利用一相法取代兩相法，無需添加界面活性劑便可合成 TOP-Ag、Py-Ag、TOP-Au 奈米粒子，平均粒徑分別為 2.26、2.34、2.08 nm，標準差分別為 0.23、0.27、0.14 nm，顯示其粒徑分布在一極窄之範圍內，且發現 TOP-Au 奈米粒子會自身排列形成超晶格之形貌。
2. 將 Py-Ag 及 TOP-Au 奈米粒子依序混入 PS-*block*-P4VP micelle，其分別與 P4VP 及 PS 相產生 dipole-dipole interaction 而選擇性進入其中。當 toluene 挥發時，由於 capillary force interaction，PS 即往 P4VP core 包覆，且 TOP-Au 奈米粒子於 PS 相中呈現良好的均質分布。
3. 本實驗室陳家閔學長先前曾合成出(DT-Ag@PS)-*block*-(Py-Pt@P4VP) micelle 結構，並經由 TEM 及 GI-SAXS 分析得到證實。而本實驗利用不同金屬奈米粒子及 ligand 合成(TOP-Au@PS)-*block*-(Py-Ag@P4VP) micelle，更進一步改善奈米粒子滲入 PS-*block*-P4VP micelle 之形貌，使其整體較為均質分布。

參考文獻

1. D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature*, **1990**, 344, 524.
2. L. E. Brus, A. L. Efros, T. Itoh, *J. Lumin.*, **1996**, 70, R70.
3. H. Weller, *Philo. Trans. R. Soc. London*, **1996**, 354, 757.
4. V. S. Stepnyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, P. H. Dederichs, *Surf. Sci.*, **1997**, 377, 495.
5. K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, M. Gratzel, *Angew. Chem. Int. ed. Engl.*, **1981**, 20, 933.
6. G. C. Philip, B. Keith, I. Masa, A. Zettl, *Science*, **2000**, 287, 1801.
7. S. Iijima, *Nature(London)*, **1991**, 354, 56.
8. N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, **1998**, 1179.
9. 王崇人,“科學發展月刊”, **2002**, 345, 48.
10. M. A. El-sayed, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 6145.
11. 莊萬發超微粒子理論與應用復漢出版社, **1994**.
12. 吳明立,“微乳化系統製備雙金屬奈米粒子之研究”, 國立成功大學, 博士論文, **2001**.
13. 郭清癸, 黃俊傑, 牟中原, 物理雙月刊, **2001**, 23, 6, 641.
14. J. S. Bradley, *The Chemistry of Transition Metal Colloids. In Clusters and Colloids*; Schmid, G. Ed.; VCH Publishers : New York, NY(USA), **1994**,

459.

15. F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8333.
16. F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 9111.
17. F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *105*, 5114.
18. Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B to be published.*
19. F. S. Bates, G. H. Annu. Fredrickson, *Rev. Phys. Chem.*, **1990**, *41*, 525.
20. F. S. Bates, *Science*, **1991**, *251*, 898.
21. I. W. Hamley, *The Physics of the Block Copolymers*, Oxford University Press : New York, **1998**.
22. M. Lazzari, M. A. Lopez-Quintela, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1583.
23. C. Park, J. Yoo, E. L. Thomas, *Polymer*, **2003**, *44*, 6725.
24. S. Forster, T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 688.
25. S. Forster, A. K. Khandpur, J. Zhao, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6922.
26. A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W.

- Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 8796.
27. S. Forster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 9956.
28. H. G. Elias, *Macromolecules*, Vol. 1, Huthig & Wepf, Basel, **1990**.
29. S. Forster, B. Berton, H. P. Hentze, E. Kramer, M. Antonietti, P. Lindner, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4610.
30. S. Forster, U. Borchert, U. Lipprandt, unpublished results.
31. H. P. Hentze, E. Kramer, B. Berton, S. Forster, M. Antonietti, M. Dreja, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5803.
32. A. Bolker, A. Knoll, H. Elbs, V. Abetz, A H. E. Muller, G. Krausch, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 1319.
33. L. Zhu, P. Huang, W. Y. Chen, X. Weng, S. Z. D. Cheng, Q. Ge, R. P. Quirk, T. Senador, M. T. Shaw, E. L. Thomas, B. Lotz, B. S. Hsiao, F. Yeh, L. Liu, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 3180.
34. C. Park, C. D. Rosa, E. L. Thomas, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 2602.
35. J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, *Appl. Phy. Lett.*, **2002**, *81*, 3657.
36. A. Haryono, W. H. Binder, *small*, **2006**, *2*, *5*, 600.
37. R. B. Thompson, V. V. Ginzburg, M. W. Matsen, A. C. Balasz, *Science*, **2001**, *292*, 2469.

38. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 801.
39. L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 882.
40. C. J. Zhong, W. X. Zhang, F. L. Leibowitz, H. H. Eichelberger, *Chem. Commun.*, **1999**, 1211.
41. X. M. Lin, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Nanopart. Res.*, **2000**, *2*, 157.
42. T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu, M. Miyake, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1699.
43. T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2719.
44. M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir*, **1998**, *14*, 17.
45. C. A. Waters, A. J. Mills, K. A. Johnson, D. J. Schiffrin, *Chem. Commun.*, **2003**, 540.
46. J. Fink, C. J. Kiely, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 922.
47. M. T. Reetz, M. Winter, B. Tesche, *Chem. Commun.*, **1997**, 147.
48. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1655.

49. S. Y. Kang, K. Kim, *Langmuir*, **1998**, *14*, 226.
50. C. K. Yee, R. Jordan, A. Ulman, H. White, A. King, M. Rafailovich, J. Sokolov, *Langmuir*, **1999**, *15*, 3486.
51. A. G. Kanaras, F. S. Kamounah, K. Schaumburg, C. J. Kiely, M. Brust, *Chem. Commun.*, **2002**, 2294.
52. M. P. Rowe, K. E. Plass, K. Kim, C. Kurdak, E. T. Zellers, A. J. Matzger, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3513.
53. M. Schulz-Dobrick, K. V. Sarathy, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12816.
54. I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D. C. Sherrington, S. P. Rannard, A. I. Cooper, M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16398.
55. Y. Li, G. P. Whyburn, Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15998.
56. J. P. Spatz, S. MoDmer, M. Moiler, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1552.
57. J. P. Spatz, S. Sheiko., M. Moller, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3220.
58. J. P. Spatz, A. Roescher, M. Moiler, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 337.
59. W. L. Leong, P. S. Lee, A. Lohani, Y. M. Lam, T. Chen, S. Zhang, A. Dodabalapur, S. G. Mhaisalkar, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2325.
60. B. H. Sohn, B. H. Seo, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1752.
61. H. Shen, L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2728.

62. B. J. Kim, J. J. Chiu, G. R. Yi, D. J. Pine, E. J. Kramer, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 2618.
63. S. W. Yeh, K. H. Wei, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6559.
64. C. P. Li, C. H. Wu, K. H. Wei, J. T. Sheu, J. Y. Huang, U. S. Jeng, K. S. Liang, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 2283.
65. B. H. Sohn, J. M. Choi, S. I. Yoo, S. H. Yun, W. C. Zin, J. C. Jung, M. Kanehara, T. Hirata, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6368.
66. C. M. Huang, K. H. Wei, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6876.
67. J. S. Lee, Y. M. Kim, J. H. Kwon, H. Shin, B. H. Sohn, J. Lee, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 178.
68. H. Acharya, J. Sung, B. H. Sohn, D. H. Kim, K. Tamada, C. Park, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4248.
69. S. W. Yeh, K. H. Wei, Y. S. Sun, U. S. Jeng, K. S. Liang, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 7903.